

## 明 細 書

## 単分散気泡の生成方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、単分散気泡の生成方法に関する。

## 背景技術

[0002] 従来より、気泡の生成方法として種々の方法が提案されている。例えば、a) 散気管の微細孔を介して気体を液体に通気する送気法、b) 多孔質体を通じて気体を液体に送り込む際に、多孔質体に1kHz以下の周波数の振動を付与する方法、c) 超音波を利用して気泡を生成する方法、d) 液体を攪拌して気体を剪断して気泡を生成する振とう・攪拌する方法、e) 加圧下で気体を液体に溶解させた後、減圧して過飽和状態の溶解気体から気泡を生成する方法、f) 化学反応により液体中に気体を発生させて起泡する化学的発泡法などがある(例えば、非特許文献1及び2参照。)

[0003] しかしながら、超音波を利用した微細気泡生成法を除くこれらの方法では、気泡径がナノメートルオーダーの極めて微細な気泡を得ることが困難であるばかりでなく、気泡径が不均一であるため、安定性に欠けるという問題点がある。さらに、上記の方法では、気泡径を任意に調節することも非常に困難である。

非特許文献1: Clift, R et al. "Bubbles, Drops, and Particles", Academic Press (1978)

非特許文献2: 拓殖秀樹: 「化学工学の進歩16気泡液滴分散工学」, 槇書店, 1 (1982)

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の主な目的は、単分散性に優れた気泡の生成方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、気体に圧力をかけて、特定の多孔質体を介して液体に分散させることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明は、下記の気泡の生成方法に係る。

- [0007] 1. 多孔質体を介して気体を液体中に圧入分散させることにより気泡を生成させる方法であって、
- 当該多孔質体が、その相対累積細孔分布曲線において、細孔容積全体の10%を占めるときの細孔径を、細孔容積全体の容積の90%を占めるときの細孔径で除した値が1ー1.5である、
- ことを特徴とする気泡生成方法。
- [0008] 2. 多孔質体の少なくとも液体と接する面における当該液体に対する接触角が0°より大きく90°未満である請求項1記載の方法。
- [0009] 3. 多孔質体として多孔質ガラスを用いる前記項1に記載の方法。
- [0010] 4. 液体が、乳化剤、乳化安定剤、起泡剤及びアルコール類からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含む前記項1に記載の方法。
- [0011] 5. 前記項1に記載の方法で得られる気泡。
- [0012] 6. 気泡の積算体積分布において、1)気泡体積が気泡体積全体の10%を占めるときの径が50%を占めるときの径の0.5倍以上であり、かつ、2)気泡体積が気泡体積全体の90%を占めるときの径が50%を占めるときの径の1.5倍以下である前記項5記載の気泡。

### 発明の効果

- [0013] 本発明の方法によれば、単分散性に優れた気泡を確実に得ることができる。特に、気泡直径がナノメートルのサイズの微細な単分散気泡(単分散ナノバブル)を提供することもできる。また、本発明の方法では、多孔質体の細孔径等を変えることにより、その気泡径も任意に調節することができる。
- [0014] 本発明の方法により得られる単分散気泡、特にナノバブルや又はマイクロバブル(気泡直径がミクロンメートルのサイズの微細な単分散気泡)は、水耕栽培、魚介類の養殖、気泡を含有した食品、マイクロカプセル、医薬製剤及び化粧品、各種発泡材料、気泡を利用した泡沫分離や浮遊選鉱の分離プロセス等の広範な分野に適用できる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明の気泡の生成方法は、多孔質体を介して気体を液体中に圧入分散させるこ

とにより気泡を生成させる方法であって、

当該多孔質体が、その相対累積細孔分布曲線において、細孔容積全体の10%を占めるときの細孔径を、細孔容積全体の容積の90%を占めるときの細孔径で除した値が1〜1.5である、ことを特徴とする。

[0016] 以下、本発明において、当該多孔質体が、その相対累積細孔分布曲線において、細孔容積全体の10%を占めるときの細孔径を「10%径」、細孔容積全体の容積の90%を占めるときの細孔径を「90%径」という。

[0017] 多孔質体

本発明方法で用いられる多孔質体は、その相対累積細孔分布曲線において、10%径を90%径で除した値が1〜1.5であり、好ましくは1.2〜1.4である。かかる範囲の細孔分布を有する(細孔径が均一な)多孔質体を用いることによって、優れた単分散性をもつ気泡を確実に得ることができる。

[0018] 多孔質の細孔径は、特に限定されないが、一般的には平均細孔径0.02〜25  $\mu\text{m}$  (好ましくは0.05〜20  $\mu\text{m}$ ) の範囲内において適宜決定することができる。細孔径を調節することにより、単分散の気泡の平均気泡径を特に0.2〜200  $\mu\text{m}$  程度の範囲内で任意に調節することも可能である。

[0019] 多孔質体は、上で定義したように細孔径が均一なものであれば良い。また、細孔の形状は貫通細孔であれば特に限定されず、例えば円柱状、角柱状等のいずれの形状であってもよい。また、細孔は、多孔質体の表面に対して垂直に貫通していても良いし、あるいは斜めに貫通していても良く、さらには絡み合っているもよい。多孔質体は、細孔の水力学的直径が均一であることが好ましい。、このような細孔構造は、本発明において好適に使用することができる。

[0020] 多孔質体の形状も限定されず、気体が液体中に分散されればよい。膜状、ブロック状、円盤状、角柱状、円柱状等が挙げられる。これらは、使用の目的、用途等に応じて適宜選択することができる。通常は、膜状の多孔質体を好適に用いることができる。膜状の多孔質体は、パイプ状、平膜型等のいずれの形状であっても良い。また、対称膜又は非対称膜のいずれでも良い。さらには、均質膜又は不均質膜のいずれでも良い。これらの形状及び構造は、用いる液体の種類、目的とする気泡等に応じて適

宜選択することができる。

[0021] また、多孔質体の大きさについても限定されず、気泡生成の用途、多孔質体の使用方法等に応じて適宜選択することができる。

[0022] 多孔質体を構成する材料も限定されず、適宜選択することができる。好ましい材料としては、ガラス、セラミックス、シリコン、高分子等が例示できる。本発明では、特にガラス(多孔質ガラス)を好適に用いることができる。多孔質ガラスとしては、例えばガラスのマイクロ相分離を利用して製造される多孔質ガラスを好適に使用できる。このような多孔質ガラスとしては、公知のものが使用でき、例えばガラスのマイクロ相分離を利用して製造されたものを好適に使用できる。具体的には、特許第1504002号に開示された $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系多孔質ガラス、特許第1518989号及び米国特許第4657875号に開示された $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaO}_2$ 系多孔質ガラス、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaO}_2-\text{MgO}$ 系多孔質ガラス等が挙げられる。また、特開2002-160941に記載の $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaO}_2-\text{CaO}$ 系多孔質ガラス等も使用することができる。

[0023] 本発明では、多孔質体は、用いる液体との濡れが良好であるものが望ましい。用いる液体に濡れにくいもの又は濡れないものであって、その液体に濡れるように公知の方法で表面処理又は表面改質を行った上で使用することもできる。液体との濡れは、多孔質体の表面に対する液体の接触角が $0^\circ$  より大きく $90^\circ$  未満であり、特に $0^\circ$  より大きく $45^\circ$  未満であり、さらには $0^\circ$  より大きく $30^\circ$  以下であることが好ましい。

[0024] 気体

本発明で用いる気体は特に制限されず、所望の気体を適宜用いることができる。例えば、空気、窒素ガス、酸素ガス、オゾンガス、炭酸ガス、メタン、水素ガス、アンモニア、硫化水素などの常温で気体の物質;及びエチルアルコール、水、ヘキサンなどの常温で液体の物質の蒸気;からなる群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

[0025] 液体

本発明で使用する液体も特に制限されず、各種の液体を用いることができる。例えば、水;油脂、有機溶剤等の油剤などを挙げることができる。

- [0026] 本発明において、得られた気泡を安定化するために、液体に添加剤を加えることもできる。添加剤としては、乳化剤、乳化安定剤、気泡剤及びアルコール類から選ばれた少なくとも1種を好ましく使用できる。
- [0027] 乳化剤は、液体の界面張力を低減する効果を有するものであれば良く、公知のもの又は市販品を使用できる。また、乳化剤は、水溶性乳化剤又は油性乳化剤のどちらを使用してもよい。
- [0028] 水溶性乳化剤としては、公知の親水性乳化剤を使用することができる。例えば、非イオン系乳化剤として、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、レシチン、高分子乳化剤等が例示できる。陰イオン系乳化剤として、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩等が例示できる。これらの親水性乳化剤の HLB は 8.0 以上であることが望ましく、10.0 以上であることがより好ましい。これらの親水性乳化剤は、所望の乳化特性に応じて単独又は2種以上混合して用いることができる。これらの親水性乳化剤の添加量は、十分な乳化効果が得られる限り特に制限されないが、通常はエマルション全体に対して0.05〜1重量%程度とすれば良い。
- [0029] 油性乳化剤としては、例えば非イオン系の乳化剤を使用することができる。より具体的には、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、レシチン等が挙げられる。これらは1種又は2種以上で用いることができる。これらの中でも特に、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が好ましい。油性乳化剤の添加量は、用いる油性乳化剤の種類等に応じて適宜決定できるが、通常は液体中0.05〜30重量%程度とすれば良い。
- [0030] 乳化安定剤は、生成した気泡の気液界面を被覆し、気泡を安定化するようなものであれば良く、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の合成高分子等が挙げられる。添加量は、十分な気泡生成効果が得られる限り特に制限されないが、通常、液体中0.05〜50重量%程度がよい。

- [0031] 起泡剤は、気泡の生成を容易にすることができるようなものであれば限定されない。例えば、サポニン等の配糖体；アルギン酸ナトリウム、カラギーナン等の多糖類；アルブミン、カゼイン等のタンパク質等が挙げられる。添加量は、十分な気泡生成効果が得られる限り制限されないが、通常は液体中0.05～50重量％程度とすれば良い。
- [0032] アルコール類としては、例えばエチルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等が挙げられる。アルコール類を添加することにより、液体の界面張力 $\gamma$ を低減し、気泡の生成を容易にする効果が得られる。アルコール類の添加量は、十分な気泡生成効果が得られる限り、特に制限されないが、通常は液体中0.05～50重量％程度とすれば良い。
- [0033] 単分散気泡の生成方法  
本発明の方法では、上記の多孔質体を介して気体を液体中に圧入分散させることによって、気泡を生成させる。
- [0034] 圧入分散させる方法は、特に限定されない。例えば、次のように実施することができる。まず、多孔質体の一方には液体を接触させ、他方には気体を接触させる。次いで、気体を加圧することにより、気体が多孔質体の貫通細孔を通り、液体中に分散される。気体を加圧する方法としては、例えば密閉空間に気体を強制的に充填する方法、密閉空間に気体を充填した後にピストン等により空気を圧縮する方法等が挙げられる。
- [0035] 以下に、本発明の方法を実施する場合の好ましい態様を例示する。液体(c)をポンプ(d)により多孔質ガラス膜及び膜モジュール(a)に送る。一方、圧力計(f)を見てバルブ(e)で調整しながら、ガスボンベ(b)中の気体を多孔質ガラス膜及び膜モジュール(a)に送る。このようにして、液体に気泡を分散させることができる。得られた気泡の粒度は、粒度分布計(g)によって測定することができる。
- [0036] 気体を加圧したときの多孔質体における気泡生成の概念図を図2に示す。気体を加圧するときの気体の圧力 $P_A$ と液体の圧力 $P_L$ との圧力差 $\Delta P (=P_A - P_L)$ は、一般的には次式で表される。
- [0037]

$$\Delta P = 4 \gamma \cos \theta / Dm$$

(但し、 $\gamma$  は気体に対する液体の表面張力、 $\theta$  は多孔質体表面に存在する液体の空気に対する接触角、 $D_m$  は多孔質体の平均細孔径を示す。)

本発明において、より平均気泡径の小さな単分散気泡を得るためには、 $\Delta P$  は 0.2 ～ 10 MPa 程度、特に 1 ～ 5 MPa 程度となるように制御することが望ましい。

[0038] また、本発明では、気泡の生成はバッチ式又は連続式のいずれであっても良い。連続式の場合には、次のように行うことが望ましい。例えば、多孔質体が平板状膜である場合には、攪拌機等により液体を攪拌することが好ましい。また例えば、多孔質体が管状膜の場合には、ポンプを用いて液体を循環させることが好ましい。なお、得られた単分散気泡は、市販の粒度計測機を用いた公知の方法により、粒度を測定することができる。

[0039] 気泡

本発明の方法により得られた気泡(本発明気泡)は、一般に、気泡径が小さく、かつ、単分散である。特に、気泡の積算体積分布において、気泡体積が気泡体積全体の 10% を占めるときの径が 50% を占めるときの径の 0.5 倍以上(好ましくは、0.6 ～ 0.8 倍程度)であり、かつ、気泡体積が気泡体積全体の 90% を占めるときの径が 50% を占めるときの径の 1.5 倍以下(好ましくは 0.2 ～ 1.4 倍程度)という高い単分散性を発揮することもできる。

[0040] 本発明の気泡は、その平均気泡径は限定的でないが、通常は 0.2 ～ 200  $\mu\text{m}$  程度であり、その用途等に応じて適宜設定することができる。特に、本発明方法において、用いる多孔質体の細孔径を変えることによって、任意の範囲で気泡の気泡径を制御することができる。また、本発明の方法では、例えば 400 nm ～ 900 nm のナノバブルを形成することもできる。

[0041] 本発明気泡は、医療分野、農薬、化粧品、食品等の各種の用途に適用することができる。医療用途としては具体的には造影剤、DDS(ドラッグデリバリーシステム)用製剤等に使用することができる。超音波診断に用いる造影剤にナノバブルを封入すれば、気泡が超音波に対して特異的な増感作用を示すことにより造影剤の感度が飛躍的に向上する。また、マイクロカプセルに気泡を含有させ、目的部位で衝撃波を照射することによりカプセルを崩壊させ、カプセル中の薬物を放出させることも可能であ

る。

- [0042] 食品としては、単分散ナノバブル又は単分散マイクロバブルの安定性により、ムース食品等の食感・食味の改善に使用できる。また、窒素ガス等の不活性ガスのナノバブルを、ペットボトル又はパックのお茶、牛乳等の飲料中に吹き込むことにより、飲料の劣化の原因とされている溶存酸素を効率良く除去でき、品質劣化を抑制することができる。
- [0043] 化粧品用途としても、単分散ナノバブル又は単分散マイクロバブルの安定性により、質の良いムース(整髪料、肌用クリーム等)として使用できる。
- [0044] 生物・化学的な用途としては、ナノバブル又はマイクロバブルの非常に大きな表面積を利用して、酸素を水中に溶解させることにより水耕栽培、水酸養殖等に好適に使用できる。また、オゾンのナノバブルを使用すると、効率良く水等を殺菌することもできる。さらに、ナノバブル又はマイクロバブルは液体中において物質の付着作用を有するので、大きな表面積により効率良く微生物の増殖を抑制したり(抗菌作用)、効率良く浮遊物質の分離回収を行うこともできる(泡沫分離法、浮遊選鉱法)。
- [0045] その他、風呂、温泉等において、ナノバブル又はマイクロバブルを体に接触させることにより、血流促進効果、保温効果、皮膚蘇生効果等がより高く得られる。

## 実施例

- [0046] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は、これら実施例に限定されるものではない。

### [0047] 実施例1

図1に示すような装置を用い、平均細孔径85nmの管状多孔質ガラス膜(SPGテクノ(株)製;SPG膜)を介し、陰イオン性乳化剤(ドデシル硫酸ナトリウム)を0.1重量%を含む水溶液に空気を圧入分散させた。空気と水溶液の差圧 $\Delta P$ は3.0MPaとし、液温は25℃とした。水溶液は膜内の管内流速を4.0m/sに設定してポンプで送液した。

- [0048] 生成した気泡は、粒度分布計(製品名「SALD2000」島津製作所製)の測定セルに直接導入し、気泡径分布を測定した。得られた気泡径分布を図3に示す。図3からも明らかなように、得られた気泡は単分散性に優れた平均気泡径750nmのナノバブ



ルであった。

[0049] 実施例2

実施例1において、多孔質ガラス膜の平均細孔径を変えて、多孔質ガラス膜の細孔径と得られた気泡の平均気泡径との関係を調べた。その結果を図4に示す。図4からも明らかなように、平均気泡径 $D_p$ と膜の平均細孔径 $D_m$ には、 $D_p = 8.6 D_m$ で表される直線関係が存在することがわかる。

[0050] 実施例3

実施例1において、多孔質ガラス膜の平均細孔径を変えて、多孔質ガラス膜の平均細孔径を変えた場合の気泡が生成し始める最小の圧力 $\Delta P_c$ (臨界圧力)の関係を調べた。結果を図5に示す。 $\Delta P_c$ と $D_m$ との関係は、前記の $\Delta P = 4 \gamma \cos \theta / D_m$  (1)で表される式とほぼ一致した。

[0051] 実施例4

実施例1において使用した多孔質ガラス膜と水相との接触角  $\theta$  を浸透速度法 (Yazawa, T., H. Nakamichi, H. Tanaka and K. Eguchi; "Permeation of Liquid through Porous Glass Membrane with Surface Modification," J. Ceram. Soc. Japan, 96, 18-23(1988)) により測定した。その結果、接触角は  $\theta = 28^\circ$  であった。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]本発明方法を実施するための装置の一例を示す概略図である。

[図2]気泡生成装置の概念図を示す。

[図3]実施例1で得られたナノバブルの気泡径分布を示す。

[図4]多孔質ガラス膜の平均細孔径と平均気泡径の関係を示す。

[図5]臨界圧力と多孔質ガラス膜の平均細孔径の関係を示す。

符号の説明

[0053] a 多孔質ガラス膜及び膜モジュール

b ガスボンベ

c 液体

d ポンプ

e バルブ

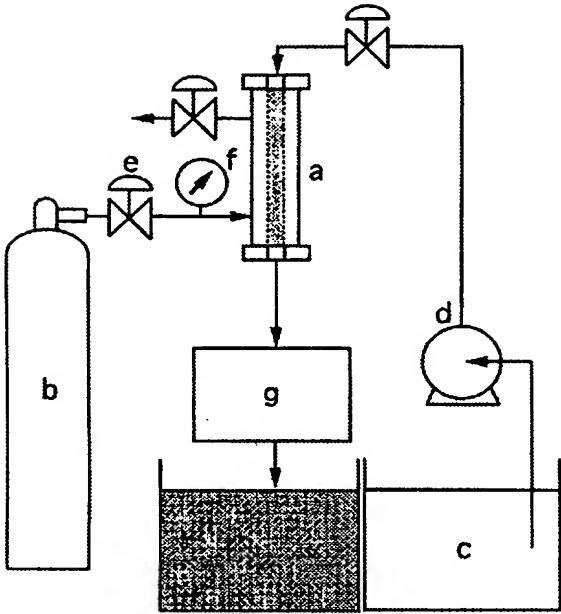
f 圧力計

g 粒度分布計

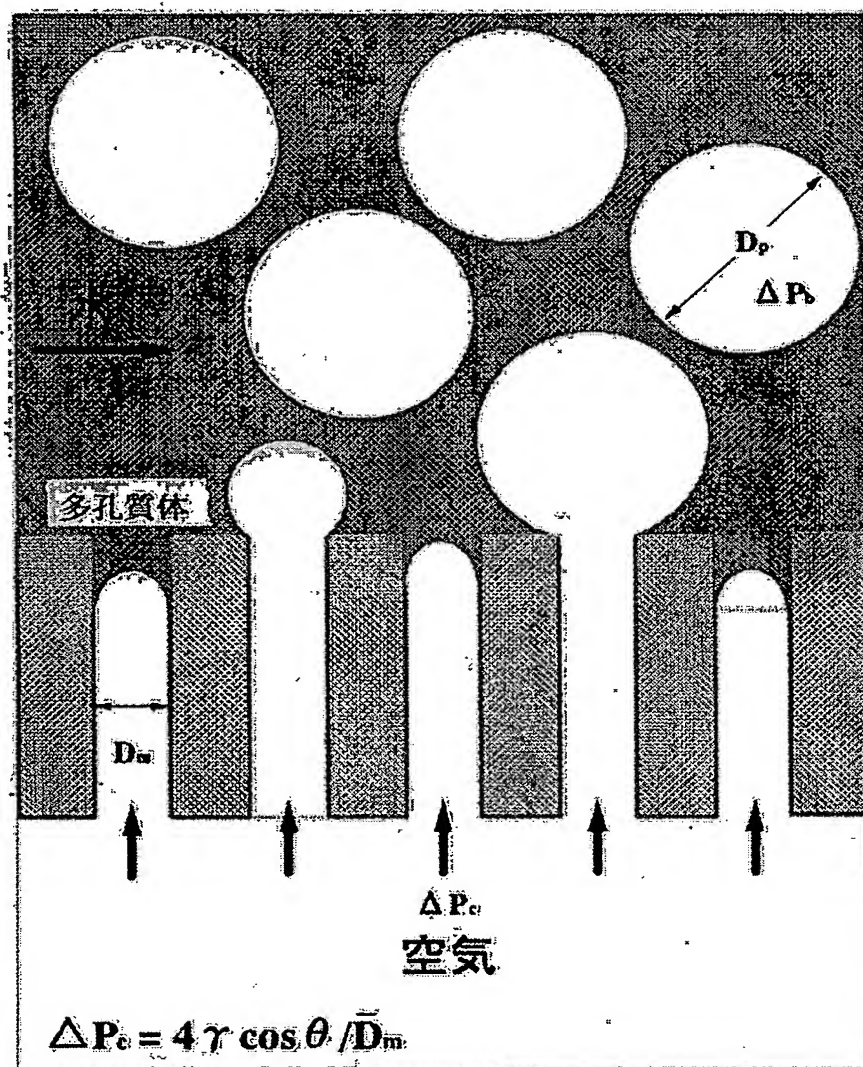
## 請求の範囲

- [1] 多孔質体を介して気体を液体中に圧入分散させることにより気泡を生成させる方法であって、
- 当該多孔質体が、その相対累積細孔分布曲線において、細孔容積全体の10%を占めるときの細孔径を、細孔容積全体の容積の90%を占めるときの細孔径で除した値が1〜1.5である、
- ことを特徴とする気泡生成方法。
- [2] 多孔質体の少なくとも液体と接する面における当該液体に対する接触角が $0^{\circ}$ より大きく $90^{\circ}$ 未満である請求項1記載の方法。
- [3] 多孔質体として多孔質ガラスを用いる請求項1に記載の方法。
- [4] 液体が、乳化剤、乳化安定剤、起泡剤及びアルコール類からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加剤を含む請求項1に記載の方法。
- [5] 請求項1に記載の方法で得られる気泡。
- [6] 気泡の積算体積分布において、1)気泡体積が気泡体積全体の10%を占めるときの径が50%を占めるときの径の0.5倍以上であり、かつ、2)気泡体積が気泡体積全体の90%を占めるときの径が50%を占めるときの径の1.5倍以下である請求項5記載の気泡。

[図1]

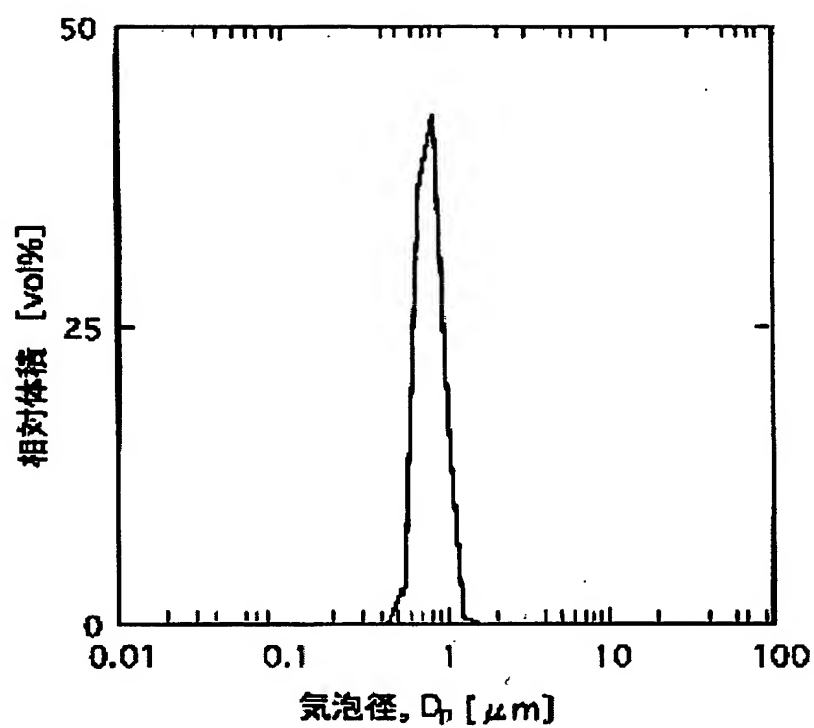


[図2]

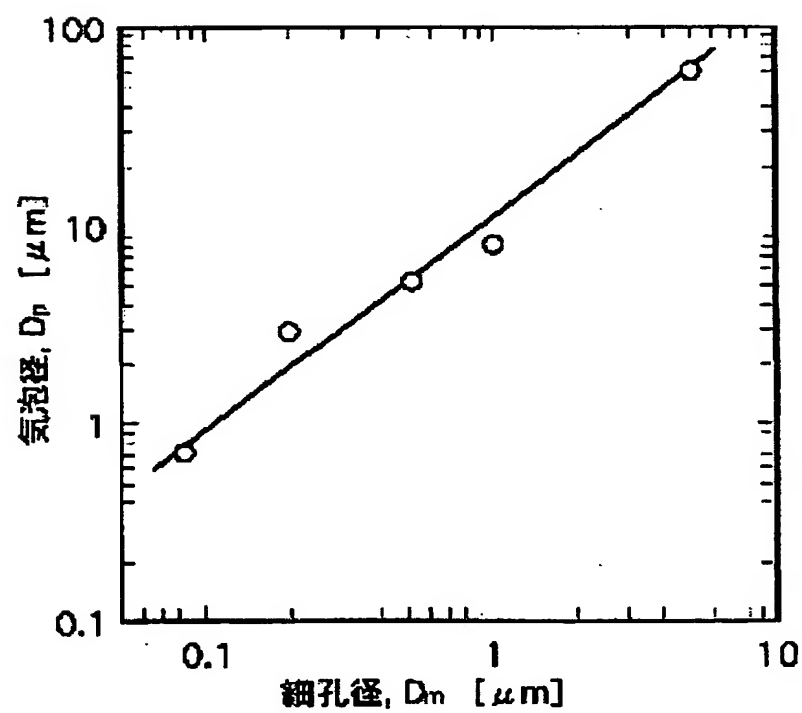


多孔質体による気泡生成の概念図

[図3]



[図4]



[図5]

